

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16. 7. 2004

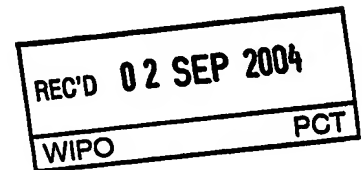
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月18日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-276741  
[ST. 10/C]: [JP2003-276741]

出 願 人  
Applicant(s): 日本製紙株式会社

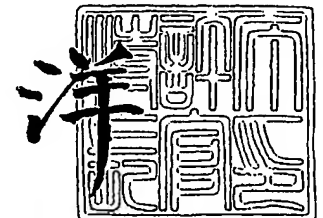


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P150080  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 B41M 5/26  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究  
    所内  
    【氏名】 下山 瑞穂  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究  
    所内  
    【氏名】 濱田 薫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究  
    所内  
    【氏名】 米重 誠樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究  
    所内  
    【氏名】 平井 健二  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183484  
    【氏名又は名称】 日本製紙株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100089406  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 田中 宏  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096563  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 樋口 榮四郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110168  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 宮本 晴視  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 024040  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層がアルギン酸ナトリウムを含有することを特徴とする感熱記録体。

**【請求項 2】**

アルギン酸ナトリウムを顔料 100 重量部に対して 0.01～5.0 部含有する請求項 1 記載の感熱記録体。

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 感熱記録体****【技術分野】****【0001】**

本発明は、塩基性無色染料と顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の塩基性無色染料とフェノール性化合物等の有機顕色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に広範囲に使用されている。近年、記録装置の多様化や高性能化の進展に伴って高速印字及び高速の画像形成も可能となっており、感熱記録体の記録感度に対してより優れた品質が求められている。また、用途の多様化に伴い、低濃度から高濃度にいたるいずれの領域においても、高画質の記録像が得られることも求められている。

**【0003】**

これらの要求を満たす方法として、スーパーカレンダー等により感熱記録層表面の平滑度を高めることが一般的に行われているが、必ずしも満足すべき画質が得られなくなっている。また、高画質は下塗層の塗工均一性が重要であることが知られており、例えばスーパーカレンダーにより下塗層の平滑性を向上させることが知られている。さらに、ドット再現性に優れた感熱記録材料を提供するために、例えば特許文献1では第一中間層、第二中間層を積層する方法が提案されている。

【特許文献1】特開2000-108518号

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかし、スーパーカレンダーによる方法では、カレンダー圧によって下塗層の多孔性が損なわれ断熱性を失い感度が低下してしまう。また、第一中間層、第二中間層を積層する方法は、工程が複雑になるなど製造上不利である。そこで、本発明は、これらの問題を招くことなく、記録感度が高く、高画質の記録画像が得られる感熱記録体を提供することを課題とする。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

上記課題は、支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層がアルギン酸ナトリウムを含有する感熱記録体とすることによって達成された。

**【発明の効果】****【0006】**

本発明によれば、下塗層にアルギン酸ナトリウムを含有することにより、記録感度が高く、画質の優れた感熱記録体を得ることができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0007】**

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明における下塗層は、顔料とバインダーとを主成分として含有し、さらにアルギン酸ナトリウムを含有することが重要である。アルギン酸ナトリウムは顔料100重量部に対して0.01～5.0重量部含有することが好ましい。より好ましくは、顔料100重

量部に対して0.01~1重量部であることが望ましい。本発明で使用するアルギン酸ナトリウムは塗液の保水性を改善し、塗料の浸透を抑制する効果があると考えられる。アルギン酸ナトリウムの配合部数が少なすぎる場合は十分な保水性が得られず、また、逆に多すぎる場合には粘度が高くなるために塗工することが出来なくなる。

#### 【0008】

本発明において優れた効果が得られる理由は次のように考えられる。画質が悪化する理由の1つとして、感熱記録体における下塗層塗液の固形分濃度は一般的な印刷用塗工紙の塗工層塗液が60~70%であるのに比べ、良好な品質や塗液の分散性を得るために、使用される材料によるが高くても40%程度以下とする場合もあり、塗工後にバインダー成分が下方へマイグレーション（移動）を起こしやすく、その結果、塗工層内のバインダー分布および顔料配向が不均一となって、この上に感熱記録層を設け記録した場合は熱エネルギーが均一に伝達されず、ドットが不揃いとなり画質が低下すると考えられる。これに対し、本発明ではアルギン酸ナトリウムを塗液に配合することにより、保水性の向上、流動性の改善をすることができ、それによってバインダーのマイグレーションが防止され、均質な塗工層が得られ有効であると考えられる。

本発明の下塗層には、バインダーとしてデンプン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン・無水マレイン酸等の水溶性高分子やスチレン・ブタジエン共重合体、アクリル酸系共重合体等の合成樹脂エマルジョン等を含む。

この下塗層を形成するにあたっては、塗布量は $1\sim 15\text{ g/m}^2$ 程度で、通常の塗工機を用いて紙、再生紙、プラスチックフィルム、合成紙等の適当な材質の支持体上に塗布することによって容易に行われる。塗工方法としてはエアナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコーター法、カーテン法等の既知の塗布方法をいずれも利用してよいが、高濃度の塗工が可能で塗液が支持体に浸透しにくく、均一な層構成が形成されることからブレード塗工によって下塗層を形成することが好ましい。

#### 【0009】

下塗層に含有される顔料としては、（焼成）カオリン、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、無定形シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム等が挙げられる。特に吸油量（JIS K 5101法に基づく）が $80\text{ cc}/100\text{ g}\sim 120\text{ cc}/100\text{ g}$ の焼成カオリンは、発色感度と画質のバランスに優れた感熱記録体を得られ最も好ましい。このような焼成カオリンを用いることにより、十分な断熱効果が与えられ感度が高まるとともに、バインダーが顔料に多量に吸収されることがないため、均一な塗工層が形成されて良好な画質が得られると考えられる。一方で、焼成カオリンを用いると、一般に形状が扁平であるためか丸形の炭酸カルシウム等に比べて塗料の流動性に劣る傾向があり、また、焼成されていることから表面にシラノールのOH基（水酸基）が存在せず、水との結合性が弱くなり塗料の保水性が低下しやすいと考えられる。これに対し、本発明では、アルギン酸ナトリウムの作用によって、焼成カオリンを用いた場合の塗料適性が改善されることが考えられる。

下塗層の塗液には必要に応じて分散剤、ワックス、増粘剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、撥水撥油剤等を添加しても良い。

#### 【0010】

下塗層上に形成する感熱記録層は、従来公知の製造方法に拠って形成する。本発明の感熱記録体に使用する無色ないし淡色の塩基性無色染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の塩基性無色染料の具体例を示す。また、これらの塩基性無色染料は単独または2種以上混合して使用してもよい。

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド  
〔別名クリスタルバイオレットラクトン〕

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド  
[別名マラカイトグリーンラクトン]

<フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン  
3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ) フルオラン  
3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ) フルオラン  
3-n-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

【0011】

<ジビニル系ロイコ染料>

3, 3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド  
3, 3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド  
3, 3-ビス-[1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド  
3, 3-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

<その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド  
3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド  
3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド  
3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド  
3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(3'-ニトロ)アニリノラクタム  
3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(4'-ニトロ)アニリノラクタム  
1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2, 2-ジニトリルエタン  
1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2-β-ナフトイルエタン  
1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2, 2-ジアセチルエタン  
ビス-[2, 2, 2', 2'-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-メチルマロン酸ジメチルエステル

【0012】

本発明の感熱記録体を使用する顕色剤としては、無色ないし淡色の塩基性染料を発色させる従来公知の顕色剤を併用することができる。かかる顕色剤としては、例えば、特開平3-207688号、特開平5-24366号公報等に記載のビスフェノールA類、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノエステル類、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルフィド類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、1, 3-ジ[2-(ヒ

ドロキシフェニル) - 2-プロピル] - ベンゼン類、4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル、ビスフェノールスルホン類が例示される。

#### 【0013】

本発明の感熱記録体には、従来の感熱記録体と同様に、増感剤を使用しても良い。使用する増感剤としては、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルピフェニル、β-ベンジルオキシナフタレン、4-ピフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-α-ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、o-キシレン-ビス(フェニルエーテル)、4-(m-メチルフェノキシメチル)ピフェニル、4, 4'-エチレンジオキシ-ビス安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、ビス[2-(4-メトキシフェノキシ)エチル]エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、p-トルエンスルホン酸フェニルを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0014】

また、記録画像の耐油性効果等を示す画像安定剤として、

4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)

2, 2'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール

1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン

1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等を添加することもできる。

このほかに脂肪酸金属塩などの離型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキサールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

#### 【0015】

本発明の感熱記録体を使用する塩基性無色染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性無色染料1部に対して顕色剤0.5~10部、填料0.5~10部程度が使用される。

上記組成からなる塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録体が得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

#### 【0016】

塩基性無色染料、顕色剤並びに必要に応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビルブレードコーター、ロールコーター、カーテンコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で2~12 g/m<sup>2</sup>の範囲である。

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対

面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を最適付加することができる。

#### 【実施例】

##### 【0017】

以下に本発明の感熱記録体を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。各種溶液、分散液、あるいは塗液を以下のように調製した。

##### 【0018】

#### 実施例 1

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗層塗液を調製した。

##### U 液 (下塗層塗液)

焼成クレー (エンゲルハード社製商品名: アンシレックス 90、  
<吸油量 90 cc / 100 g>)

	100 部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス (固形分 48%)	40 部
ポリビニルアルコール 10% 水溶液	30 部
アルギン酸ナトリウム 2% 水溶液	5 部
水	100 部

次いで、下塗層塗液を支持体 ( $60 \text{ g/m}^2$  の基紙) の片面に塗布した後、乾燥を行い、塗布量  $10.0 \text{ g/m}^2$  の下塗層を得た。

下記配合の顕色剤分散液 (A 液)、及び塩基性無色染料分散液 (B 液) を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径 1 ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

##### 【0019】

##### A 液 (顕色剤分散液)

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	6.0 部
ポリビニルアルコール 10% 水溶液	18.8 部
水	11.2 部

##### B 液 (塩基性無色染料分散液)

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (ODB-2)	2.0 部
ポリビニルアルコール 10% 水溶液	4.6 部
水	2.6 部

次いで下記の割合で分散液を混合して記録層の塗液とした。

##### 記録層塗液

A 液 (顕色剤分散液)	36.0 部
B 液 (塩基性無色染料分散液)	9.2 部
カオリンクレー (50% 分散液)	12.0 部

次いで、記録層塗液を前記下塗層形成紙の下塗層上に塗布量  $6.0 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した後、乾燥を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が  $500 \sim 600$  秒になるように処理して感熱記録体を得た。

##### 【0020】

#### 実施例 2

実施例 1 の U 液 (下塗層塗液) において、アルギン酸ナトリウム 2% 水溶液の配合部数を 50 部とした以外は、実施例 1 と同様に感熱記録体を作成した。

##### 【0021】

#### 比較例 1

実施例 1 の U 液 (下塗層塗液) にアルギン酸ナトリウムを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様に感熱記録体を作成した。

#### <記録感度評価>

作製した感熱記録体について、大倉電気社製の TH-PMD (感熱記録紙印字試験機、



京セラ社製サーマルヘッドを装着)を用い、印加エネルギー  $0.27 \text{ mJ/dot}$  で印字した。記録部の記録濃度は、マクベス濃度計 (RD-914、アンバーフィルター使用) で測定し評価した。

<画質評価>

ベタ印字部を目視で評価した。

○：白抜け部分が観察されない。

△：白抜け部分がやや多く観察される。

×：白抜け部分が非常に多い。

【0022】

【表1】

	記録濃度	画質
実施例 1	1.34	○
実施例 2	1.32	○
比較例 1	1.33	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画質の良好な感熱記録体の提供。

【解決手段】 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層がアルギン酸ナトリウムを顔料100重量部に対して0.01～5.0部含有することを特徴とする感熱記録体。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 7 6 7 4 1
受付番号	5 0 3 0 1 1 9 7 5 4 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 7 月 2 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 7 月 1 8 日
-------	--------------------

特願 2 0 0 3 - 2 7 6 7 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 4 8 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 4 月 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

日本製紙株式会社